

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-146074

(P2001-146074A)

(43) 公開日 平成13年5月29日 (2001.5.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 4 1 M 5/26		G 1 1 B 7/24	5 1 6 2 H 1 1 1
G 1 1 B 7/24	5 1 6		5 6 1 N 5 D 0 2 9
	5 6 1	B 4 1 M 5/26	Y

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2000-249330 (P2000-249330)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成12年8月21日 (2000.8.21)	(72) 発明者	斎藤 直樹 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平11-254672	(72) 発明者	宇佐美 由久 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富 士写真フイルム株式会社内
(32) 優先日	平成11年9月8日 (1999.9.8)	(74) 代理人	100074675 弁理士 柳川 泰男
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

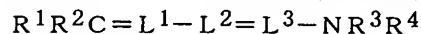
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体および情報記録方法

(57) 【要約】

【課題】 波長550nm以下の短波長レーザ光によって記録再生が可能で、かつ優れた記録特性を有する高感度な光情報記録媒体を提供する。

【解決手段】 記録層材料として下記一般式の色素化合物を用いるレーザ記録用光情報記録媒体：



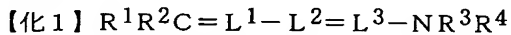
[R¹とR²は、ハメットの置換基定数σ_pが0.2～0.9の電子吸引性基を表わし、L¹、L²、L³は、置換基を有していてもよいメチン基を表し (L¹～L³が、置換基を有する場合には、それらの内の二つが互いに結合して環を形成していてもよい)、R³とR⁴は、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ環基を表し、そしてR¹とR²、R²とL¹の置換基、R²とL²の置換基、R²とL³の置換基、L¹の置換基とR³、L²の置換基とR³、L³の置換基とR³、並びにR³とR⁴は、それぞれ互いに結合して環を形成していてもよい]。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にレーザ光の照射による情報の記録が可能な記録層を有する光情報記録媒体であって、該記録層が一般式 (I) で表される色素化合物を含有することを特徴とする光情報記録媒体：

一般式 (I)：



【式中、 R^1 および R^2 は、各々独立に、ハメットの置換基定数 σ_p が0.2～0.9の範囲にある電子吸引性基を表わし、 L^1 、 L^2 、および L^3 は、各々独立に、置換基を有していてもよいメチン基を表し (L^1 、 L^2 、および L^3 が、置換基を有する場合には、それらのうちの二つが互いに結合して環を形成していてもよい)、 R^3 および R^4 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ環基を表し、そして R^1 と R^2 、 R^2 と L^1 の置換基、 R^2 と L^2 の置換基、 R^2 と L^3 の置換基、 L^1 の置換基と R^3 、 L^2 の置換基と R^3 、 L^3 の置換基と R^3 、そして R^3 と R^4 とは、それぞれ互いに結合して環を形成していてもよい】。

【請求項2】 一般式 (I) の R^1 及び R^2 が各々独立に、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、アルコキシスルホニル基、スルファモイル基、アルキルスルフィニル基、アリアルスルフィニル基、スルフィノ基、ハロゲン原子、アルキニル基、ジアシルアミノ基、ホスホノ基、カルボキシル基、またはヘテロ環基である請求項1に記載の光情報記録媒体。

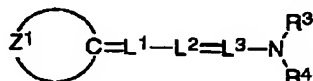
【請求項3】 一般式 (I) の R^3 及び R^4 が各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1乃至20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数6乃至18のアリール基、置換基を有していてもよい炭素原子数7乃至18のアラルキル基、または置換基を有していてもよい5員もしくは6員のヘテロ環基である請求項1に記載の光情報記録媒体。

【請求項4】 色素化合物が、下記の一般式 (I-A) で表される請求項1に記載の光情報記録媒体：

一般式 (I-A)：

【化2】

一般式 (I-A)



【式中、 Z^1 は、置換基を有していてもよい5員もしくは6員の炭素環または複素環を形成するために必要な原子群を表し、 L^1 、 L^2 、および L^3 は各々独立に、置換基を有していてもよいメチン基を表わし (L^1 、 L^2 、および L^3 が置換基を有する場合には、それらのうちの二つが互いに結合して環を形成していてもよい)、 R^3 お

2

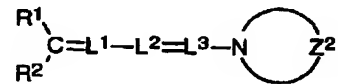
よび R^4 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表わす】。

【請求項5】 色素化合物が、下記の一般式 (I-B) で表される請求項1に記載の光情報記録媒体：

一般式 (I-B)：

【化3】

一般式 (I-B)



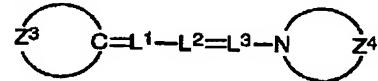
【式中、 R^1 および R^2 は、各々独立に、ハメットの置換基定数 σ_p が0.2～0.9の範囲にある電子吸引性基を表わし、 L^1 、 L^2 、および L^3 は、各々独立に、置換基を有していてもよいメチン基を表わし (L^1 、 L^2 、および L^3 が、置換基を有する場合には、それらのうちの二つが互いに結合して環を形成していてもよい)、 Z^2 は、置換基を有していてもよい5員もしくは6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す】。

【請求項6】 色素化合物が、下記の一般式 (I-C) で表される請求項1に記載の光情報記録媒体：

一般式 (I-C)：

【化4】

一般式 (I-C)



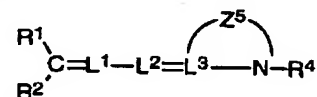
【式中、 Z^3 は、置換基を有していてもよい5員もしくは6員の炭素環または複素環を形成するために必要な原子群を表し、 L^1 、 L^2 、および L^3 は各々独立に、置換基を有していてもよいメチン基を表し (L^1 、 L^2 、および L^3 が、置換基を有する場合には、それらのうちの二つが互いに結合して環を形成していてもよい)、 Z^4 は、置換基を有していてもよい5員もしくは6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す】。

【請求項7】 色素化合物が、下記の一般式 (I-D) で表される請求項1に記載の光情報記録媒体：

一般式 (I-D)：

【化5】

一般式 (I-D)



【式中、 R^1 および R^2 は、各々独立に、ハメットの置換基定数 σ_p が0.2～0.9の範囲にある電子吸引性基を表し、 L^1 および L^2 は、各々独立に、置換基を有していてもよいメチン基を表し (L^1 および L^2 が置換基を有する場合には、それらが互いに結合して環を形成してい

(3)

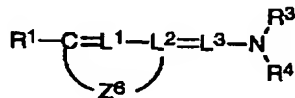
てもよい)、 L^3 はメチン基を表し、 Z^5 は、 L^3 と窒素原子と共に5員もしくは6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表し、そして R^4 は、アルキル基を表す]。

【請求項8】 色素化合物が、下記の一般式(I-E)で表される請求項1に記載の光情報記録媒体：

一般式(I-E)：

【化6】

一般式(I-E)



【式中、 R^1 は、ハメットの置換基定数 σ_p が0.2～0.9の範囲にある電子吸引性基を表し、 L^1 および L^3 は各々独立に、置換基を有していてもよいメチン基を表し、 L^2 はメチン基を表し、 Z^6 は、炭素原子、 L^1 、および L^2 と共に5員もしくは6員の炭素環又は複素環を形成するために必要な原子群を表し、 R^3 および R^4 は、各々独立に、アルキル基を表す]。

【請求項9】 基板が、表面に0.2～0.8 μ mのトラックピッチのプレグループを有する透明な円盤状基板であり、記録層が該プレグループが形成された側の表面に設けられている請求項1に記載の光情報記録媒体。

【請求項10】 記録層上に更に金属からなる光反射層が設けられている請求項1に記載の光情報記録媒体。

【請求項11】 記録層上方に保護層が設けられている請求項1に記載の光情報記録媒体。

【請求項12】 請求項1乃至11のいずれかの項に記載の光情報記録媒体に波長550nm以下のレーザ光を照射して情報を記録する情報記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レーザ光を用いて情報の記録と再生が可能な光情報記録媒体および情報記録方法に関するものである。特に本発明は、波長550nm以下の短波長レーザ光を用いて情報を記録するのに適したヒートモード型の光情報記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から、レーザ光により一回限りの情報の記録が可能な光情報記録媒体(光ディスク)が知られている。この光ディスクは、追記型CD(CD-R)とも呼ばれ、その代表的な構造は、透明な円盤状基板上に有機色素からなる記録層、金などの金属からなる光反射層、さらに樹脂製の保護層がこの順に積層状態で設けられている。そしてこのCD-Rへの情報の記録は、近赤外域のレーザ光(通常は780nm付近の波長のレーザ光)をCD-Rに照射することにより行われ、記録層の照射部分はその光を吸収して局所的に温度上昇し、物

4

理的あるいは化学的変化(例えば、ピットの生成)が生じてその光学的特性が変わることにより、情報が記録される。一方、情報の読み取り(再生)もまた通常、記録用のレーザ光と同じ波長のレーザ光を照射することにより行われ、記録層の光学的特性が変化した部位(記録部分)と変化しない部位(未記録部分)との反射率の違いを検出することにより情報が再生される。

【0003】 近年、記録密度が増加した光情報記録媒体が求められている。このような要望に対して、追記型デジタル・ビデオ・ディスク(DVD-R)と呼ばれる光ディスクが提案されている。このDVD-Rは、照射されるレーザ光のトラッキングのための案内溝(プレグループ)がCD-Rに比べて半分以下(0.74～0.8 μ m)と狭い条件で形成された透明な円盤状基板上に、色素記録層、そして通常は該記録層の上に光反射層、そして更に必要により保護層を設けたディスクを二枚、あるいは該ディスクと同じ形状の円盤状保護基板とを該記録層を内側にして接着剤で貼り合わせた構造を有している。DVD-Rへの情報の記録再生は、可視レーザ光(通常は、630nm～680nmの範囲の波長のレーザ光)を照射することにより行なわれ、CD-Rより高密度の記録が可能である。

【0004】 最近、インターネット等の画像情報の通信を含むネットワークやハイビジョンTVが急速に普及している。また、HDTV(High Definition Television)の放映も予定されており、画像情報を安価簡便に記録するための大容量の記録媒体の要求が高まっている。DVD-Rは、大容量の記録媒体としての地位をある程度までは確保されるものの、将来の要求に対応できる程の充分大きな記録容量を有しているとは言えない。そこで、DVD-Rよりも更に短波長のレーザ光を用いることによって記録密度を向上させ、より大きな記録容量を備えた光ディスクの開発が進められている。

【0005】 例えば、記録層側から光反射層側に向けて波長550nm以下の短波長側のレーザ光を照射することによって、情報の記録再生を行なう記録再生方法が開示されている。そして、そのような短波のレーザ光を利用する情報記録媒体の記録層形成色素として、ポルフィリン化合物、アゾ色素、金属アゾ系色素、キノフタロン系色素、トリメチンシアニン色素、ジシアノビニルフェニル骨格色素、そしてクマリン化合物等が提案されている(例、特開平8-1271705号公報、同11-53758号公報、同11-334204号公報、同11-334205号公報、同11-334206号公報、同11-334207号公報、特開2000-43423号公報、同2000-108513号公報、及び同2000-149320号公報)。そして、記録再生用のレーザ光としては、青色(波長430nmあるいは488nm)または青緑色(波長515nm)が提案され

5

ている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者の検討では、上記公報に記載の色素を用いた光ディスクは、感度、そして反射率や変調度などの実用上において必要な記録特性においては、なお充分でないことから、更に改良を要することが判明した。

【0007】本発明の課題は、CD-RやDVD-Rで用いるレーザ光よりも更に短波長のレーザ光、特に波長550nm以下、とりわけ記録密度の増大のために重要な波長450nm以下のレーザ光によって記録再生が可能であって、かつ優れた記録特性を示す光情報記録媒体を提供することである。

【0008】また、本発明の課題は、短波長レーザ光に対して高い感度を示す色素化合物を含む記録層を設けた光情報記録媒体を用いることにより、情報の高密度記録が可能な情報記録方法を提供することでもある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者の研究により、特定の色素化合物（アミノプタジエン色素）を記録層の記録材料として用いることにより、波長が550nm以下の短波長のレーザ光に対しても高い感度を示し、かつ高い反射率、そして高い変調度を与える良好な記録再生特性を備えた光情報記録媒体を製造できることが見出された。

【0010】本発明は、基板上にレーザ光の照射による情報の記録が可能な記録層を有する光情報記録媒体であって、該記録層が一般式（I）で表される色素化合物を含有することを特徴とする光情報記録媒体：

一般式（I）：

【0011】

【化7】 $R^1R^2C=L^1-L^2=L^3-NR^3R^4$

【0012】【式中、 R^1 および R^2 は、各々独立に、ハメットの置換基定数 σ_p が0.2～0.9の範囲にある電子吸引性基を表わし、 L^1 、 L^2 、および L^3 は、各々独立に、置換基を有していてもよいメチン基を表し（ L^1 、 L^2 、および L^3 が、置換基を有する場合には、それらのうちの二つが互いに結合して環を形成していてもよい）、 R^3 および R^4 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ環基を表し、そして R^1 と R^2 、 R^2 と L^1 の置換基、 R^2 と L^2 の置換基、 R^2 と L^3 の置換基、 L^1 の置換基と R^3 、 L^2 の置換基と R^3 、 L^3 の置換基と R^3 、そして R^3 と R^4 とは、それぞれ互いに結合して環を形成していてもよい】。

【0013】本発明の色素化合物において、 R^1 と R^2 、 R^2 と L^1 の置換基、 R^2 と L^2 の置換基、または R^2 と L^3 の置換基が互いに結合して環を形成する場合のハメットの置換基定数 σ_p は、環を構成する置換基の端部（置換基部分として一番遠い位置）で切断して、その部分に水素原子を付加した形の残基の σ_p 値を意味する。ハメッ

(4)

6

トの置換基定数 σ_p の算出方法を以下の例を用いて示す。

【0014】（1） R^1 と R^2 とが結合して環を形成する場合（後述する例示化合物のI-5、I-6、I-7、I-12、I-13、I-15、I-20、I-21、I-22、及びI-23が該当する）

R^1 の置換基定数は、 $H-R^2-R^1$ -基の σ_p 値を意味し、また R^2 の置換基定数は、 $H-R^1-R^2$ -基の σ_p 値を意味する。この例の場合、両者は、向きが違うため、 σ_p 値は異なる。

【0015】（2） R^2 と L^2 の置換基とが結合して環を形成する場合（後述する例示化合物のI-16、及びI-18が該当する）

R^2 の置換基定数は、 L^2 と結合するところで切断し、 $-R^2-H$ の σ_p 値を意味する。

【0016】また本発明は、上記の光情報記録媒体に波長550nm以下、特に450nm以下のレーザ光を照射して情報を記録する情報記録方法にもある。

【0017】本発明の光情報記録媒体は、以下の態様であることが好ましい。

（1）一般式（I）の R^1 及び R^2 が、各々独立に、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシスルホニル基、スルファモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルフィノ基、ハロゲン原子、アルキニル基、ジアシルアミノ基、ホスホノ基、カルボキシル基、またはヘテロ環基である。

【0018】（2）一般式（I）の R^3 及び R^4 が、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1乃至20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数6乃至18のアリール基、置換基を有していてもよい炭素原子数7乃至18のアラルキル基、または置換基を有していてもよい5員もしくは6員のヘテロ環基である。

【0019】（3）一般式（I）の R^3 及び R^4 のうちの少なくとも一方が、炭素原子数1乃至20（更に好ましくは、炭素原子数1乃至6）の置換基を有していてもよいアルキル基である。

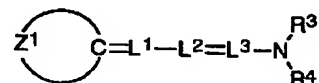
【0020】（4）記録層の色素材料として、下記の一一般式（I-A）で表わされる色素化合物を用いる。

一般式（I-A）：

【0021】

【化8】

一般式(I-A)



【0022】【式中、 Z^1 は、置換基を有していてもよ

(5)

い5員もしくは6員の炭素環又は複素環を形成するために必要な原子群を表し、 L^1 、 L^2 、及び L^3 は各々独立に、置換基を有していてもよいメチン基を表わし

(L^1 、 L^2 、及び L^3 が置換基を有する場合には、それらのうちの二つが互いに結合して環を形成していてもよい)、 R^3 及び R^4 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表わす]。

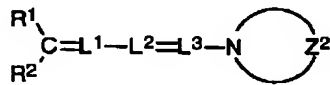
【0023】(5) 記録層の色素材料として、下記の一般式(I-B)で表わされる色素化合物を用いる。

一般式(I-B)：

【0024】

【化9】

一般式(1-B)



【0025】[式中、 R^1 および R^2 は、各々独立に、ハメットの置換基定数 σ_p が0.2~0.9の範囲にある電子吸引性基を表し、 L^1 、 L^2 、および L^3 は、各々独立に、置換基を有していてもよいメチン基を表わし(L^1 、 L^2 、および L^3 が、置換基を有する場合には、それらのうちの二つが互いに結合して環を形成していてもよい)、 Z^2 は、置換基を有していてもよい5員もしくは6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す]。

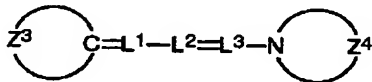
【0026】(6) 記録層の色素材料として、下記の一般式(I-C)で表わされる色素化合物を用いる。

一般式(I-C)：

【0027】

【化10】

一般式(1-C)



【0028】[式中、 Z^3 は、置換基を有していてもよい5員もしくは6員の炭素環または複素環を形成するために必要な原子群を表し、 L^1 、 L^2 、および L^3 は、各々独立に、置換基を有していてもよいメチン基を表し(L^1 、 L^2 、および L^3 が、置換基を有する場合には、それらのうちの二つが互いに結合して環を形成していてもよい)、 Z^4 は、置換基を有していてもよい5員もしくは6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す]。

【0029】(7) 記録層の色素材料として、下記の一般式(I-D)で表わされる色素化合物を用いる。

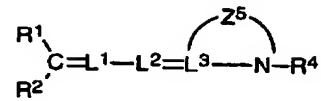
一般式(I-D)：

【0030】

【化11】

8

一般式(1-D)



【0031】[式中、 R^1 および R^2 は、各々独立に、ハメットの置換基定数 σ_p が0.2~0.9の範囲にある電子吸引性基を表し、 L^1 及び L^2 は、各々独立に、置換基を有していてもよいメチン基を表し(L^1 及び L^2 が置換基を有する場合には、それらが互いに結合して環を形成していてもよい)、 L^3 はメチン基を表し、 Z^5 は、 L^3 と窒素原子と共に5員もしくは6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表し、そして R^4 は、アルキル基を表す]。

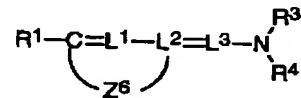
【0032】(8) 記録層の色素材料として、下記の一般式(I-E)で表わされる色素化合物を用いる。

一般式(I-E)：

【0033】

【化12】

一般式(1-E)



【0034】[式中、 R^1 は、ハメットの置換基定数 σ_p が0.2~0.9の範囲にある電子吸引性基を表し、 L^1 及び L^3 は各々独立に、置換基を有していてもよいメチン基を表し、 L^2 はメチン基を表し、 Z^6 は、炭素原子、 L^1 、及び L^2 と共に5員もしくは6員の炭素環又は複素環を形成するために必要な原子群を表わし、 R^3 および R^4 は、各々独立に、アルキル基を表わす]。

【0035】(9) 基板が、その表面に0.2~0.8 μ m(好ましくは、0.25~0.8 μ m、さらに好ましくは0.3~0.8 μ m)のトラックピッチのプレグループが形成された透明な円盤状基板であり、記録層が該プレグループが形成された側の表面に設けられている。

(10) 記録層に接して金属光反射層が設けられている。

(11) 記録層上方に保護層が設けられている。

【0036】

【発明の実施の形態】本発明の光情報記録媒体は、記録層が下記一般式(I)で表される化合物を含有することを特徴とする。

一般式(I)：

【0037】

【化13】 $R^1R^2C = L^1 - L^2 = L^3 - NR^3R^4$

【0038】上記一般式(I)において、 R^1 および R^2 は、各々独立に、ハメットの置換基定数 σ_p が0.2~0.9の範囲にある電子吸引性基を表わし、 L^1 、 L^2 、

(6)

9

および L^3 は、各々独立に、置換基を有していてもよいメチン基を表し(L^1 、 L^2 、および L^3 が、置換基を有する場合には、それらのうちの二つが互いに結合して環を形成していてもよい)、 R^3 および R^4 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ環基を表し、そして R^1 と R^2 、 R^2 と L^1 の置換基、 R^2 と L^2 の置換基、 R^2 と L^3 の置換基、 L^1 の置換基と R^3 、 L^2 の置換基と R^3 、 L^3 の置換基と R^3 、並びに R^3 と R^4 とは、それぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。

【0039】上記の R^1 および R^2 の電子吸引性基のハメットの置換基定数 σ_p は、0.30~0.85の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは、0.35~0.80の範囲にある。ハメットの置換基定数 σ_p は、例えば、Chem. Rev. 91, 165 (1991)に記載されている。 R^1 および R^2 で表わされる該電子吸引性基の例としては、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1乃至10のアシル基(例、アセチル、プロピオニル、ブチリル、ピバロイル、ベンゾイル)、炭素原子数2乃至12のアルコキシカルボニル基(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、デシルオキシカルボニル)、炭素原子数7乃至11のアリールオキシカルボニル基(例、フェノキシカルボニル)、炭素原子数1乃至10のカルバモイル基(例、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、フェニルカルバモイル)、炭素原子数1乃至10のアルキルスルホニル基(例、メタンスルホニル)、炭素原子数6乃至10のアリールスルホニル基(例、ベンゼンスルホニル)、炭素原子数1乃至10のアルコキシスルホニル基(例、メトキシスルホニル)、炭素原子数1乃至10のスルファモイル基(例、エチルスルファモイル、フェニルスルファモイル)、炭素原子数1乃至10のアルキルスルフィニル基(例、メタンスルフィニル、エタンスルフィニル)、炭素原子数6乃至10のアリールスルフィニル基(例、ベンゼンスルフィニル)、スルフィノ基、ハロゲン原子、炭素原子数2乃至10のアルキニル基(例、エチニル)、炭素原子数2乃至10のジアシルアミノ基(例、ジアセチルアミノ)、ホスホノ基、カルボキシ基、5員もしくは6員のヘテロ環基(例えば、2-ベンゾチアゾリル、2-ベンゾオキサゾリル、3-ピリジル、5-(1H)-テトラゾリル、4-ピリミジル)を挙げることができる。

【0040】 R^1 および R^2 で表される電子吸引性基の好ましい例としては、シアノ基、ニトロ基、アシル基(特に、アセチル、ピバロイル、ベンゾイル)、アルコキシカルボニル基(特に、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、デシルオキシカルボニル)、カルバモイル基(特に、フェニルカルバモイル)、アルキルスルホニル基(特に、メタンスルホニル)、アリールスルホニル基(特に、ベンゼンスルホニル)、スルファモイル基(特に、フェニルスルファモイル)、及びアルキルスルフィニル基(特に、メタンスルフィニル)を挙げることができる。特に好ましいのは、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、及びアリールスルホニル基である。

10

【0041】 L^1 、 L^2 、及び L^3 で表されるメチン基は、各々独立に、置換基を有していてもよいメチン基である。置換基としては、例えば炭素原子数1~6の置換又は無置換のアルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル)、炭素原子数6~10の置換または無置換のアリール基(例えば、フェニル)を挙げることができる。 L^1 、 L^2 、及び L^3 で表されるメチン基は、無置換のメチン基、あるいは置換基として炭素原子数1~4のアルキル基(例、メチル、エチル)、又はフェニルを有するメチン基であることが好ましい。 L^1 、 L^2 、及び L^3 で表されるメチン基は、 L^1 、 L^2 、及び L^3 のうちの二つが互いに結合して環を形成していてもよい。なかでも、 L^1 と L^3 が互いに結合して、 L^2 を含む環を形成する場合が好ましく、5員もしくは6員の炭素環(例、シクロヘキセン環)を形成していることが好ましい。形成された環は置換基を有していてもよい。その置換基としては、上記メチン基の置換基の例と同じものを挙げることができる。また好ましい例も同じである。

【0042】 R^3 および R^4 で表されるアルキル基として好ましいものは、炭素原子数1~20の鎖状または環状の置換基を有していてもよいアルキル基(例、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、メトキシエチル、ヒドロキシエチル、ペンチル、イソペンチル、シクロヘキシル)であり、更に好ましくは炭素原子数1~6のアルキル基(特に、メチル、エチル、プロピル、メトキシエチル、*n*-ブチル)である。

【0043】 R^3 および R^4 で表されるアリール基として好ましいものは、炭素原子数6~18の置換基を有していてもよいアリール基(例、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、1-アントラセニル)であり、更に好ましくはフェニル、1-ナフチルまたは2-ナフチルであり、特にフェニルが好ましい。

【0044】 R^3 および R^4 で表されるアラルキル基として好ましいものは、炭素原子数7~18の置換基を有していてもよいアラルキル基(例、ベンジル、フェネチル、アニシル)であり、特にベンジルが好ましい。

【0045】 R^3 および R^4 で表されるヘテロ環基として好ましいものは、炭素数4~7の飽和または不飽和のヘテロ環基であり、含有されるヘテロ原子としては特に窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子が好ましく、例えば4-ピリジル、2-ピリジル、2-ピラジル、2-イミダゾリル、2-フリル、2-チオフェニル、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチオキサゾリルを挙げることが

(7)

11

できる。R³及びR⁴で表されるヘテロ環基は、5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基である場合が好ましい。

【0046】一般式(I)においてR³およびR⁴は、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基の場合が好ましく、特に好ましくは、R³またはR⁴のうちの少なくとも一方がアルキル基の場合である。

【0047】一般式(I)においてR¹、R²、R³およびR⁴で表される基は更に置換基を有していてもよく、置換基としては例えば、以下に記載のものを挙げることができる。

【0048】炭素原子数1~20の鎖状または環状のアルキル基(例、メチル、エチル、イソプロピル、シクロヘキシル)、炭素原子数6~18の置換または無置換のアリール基(例、フェニル、クロロフェニル、2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル、1-ナフチル)、炭素原子数7~18の置換または無置換のアラルキル基(例、ベンジル、アニシル)、炭素原子数2~20のアルケニル基(例、ビニル、2-メチルビニル)、炭素原子数2~20のアルキニル基(例、エチニル、2-メチルエチニル、2-フェニルエチニル)、ハロゲン原子(例、F、Cl、Br、I)、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素原子数2~20のアシル基(例、アセチル、ベンゾイル、サリチロイル、ピバロイル)、炭素原子数1~20のアルコキシ基(例、メトキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ)、炭素原子数6~20のアリールオキシ基(例、フェノキシ、1-ナフトキシ、トルオイル)、炭素原子数1~20のアルキルチオ基(例、メチルチオ、ブチルチオ、ベンジルチオ、3-メトキシプロピルチオ)、炭素原子数6~20のアリールチオ基(例、フェニルチオ、4-クロロフェニルチオ)、炭素原子数1~20のアルキルスルホニル基(例、メタンスルホニル、ブタンスルホニル)、炭素原子数6~20のアリールスルホニル基(例、ベンゼンスルホニル、パラトルエンスルホニル)、炭素原子数1~*

12

*10のカルバモイル基(例、無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、*n*-ブチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル)、炭素原子数1~10のアミド基(例、アセトアミド、ベンズアミド)、炭素原子数2~10のアシルオキシ基(例、アセトキシ、ベンゾイルオキシ)、炭素原子数2~10のアルコキシカルボニル基(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、5もしくは6員のヘテロ環基(例、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリルなどの芳香族ヘテロ環、ピロリジン環、ペリジン環、モルホリン環、ピラン環、チオピラン環、ジオキサン環、ジチオラン環などのヘテロ環)。

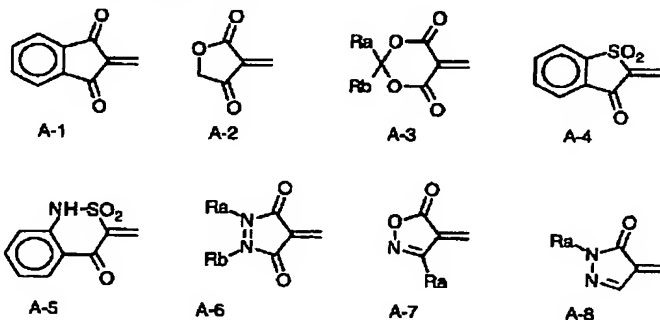
【0049】上記の置換基としては、炭素原子数1~6のアルキル基(特にメチル)、炭素原子数6~10のアリール基(特にフェニル)、炭素原子数1~10のアルコキシ基(特にメトキシ)、及びハロゲン原子(特に塩素原子)が好ましく、特に好ましいのは、炭素原子数1~4のアルキル基である。

【0050】R¹とR²、R²とL¹の置換基、R²とL²の置換基、R²とL³の置換基、L¹の置換基とR³、L²の置換基とR³、L³の置換基とR³、並びにR³とR⁴が、それぞれ互いに結合して形成される環としては、例えば、下記の式で示されるものを挙げることができる。下記の式において、Ra、及びRbは、それぞれ置換基を表し、置換基としては、例えば、前記R¹~R⁴の置換基として挙げた例と同じものを挙げることができる。置換基の好ましい例としては、アルキル基(例、メチル)、及びアリール基(例、フェニル)を挙げることができる。これらの環は更に他の環と縮合していてもよい。これらの環は、化合物中に二以上形成されていてもよい。

【0051】(1) R¹とR²とが互いに結合して形成される環の例

【0052】

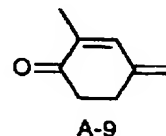
【化14】



【0053】(2) R²とL²の置換基とが互いに結合して形成される、L¹を含む環の例

【0054】

【化15】



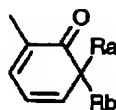
50 【0055】(3) R²とL³の置換基とが互いに結合し

(8)

13
て形成される、 L^1 と L^2 を含む環の例

【0056】

【化16】

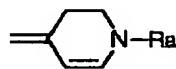


A-10

【0057】(4) L^1 の置換基と R^3 とが互いに結合して形成される、 L^2 と L^3 を含む環の例

【0058】

【化17】

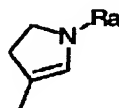


A-11

【0059】(5) L^2 の置換基と R^3 とが互いに結合して形成される、 L^3 を含む環の例

【0060】

【化18】

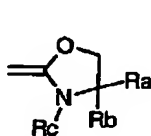


A-12

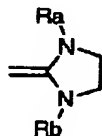
【0061】(6) L^3 の置換基と R^3 とが互いに結合して形成される環の例

【0062】

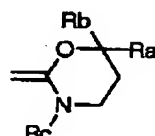
【化19】



A-13



A-14

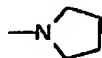


A-15

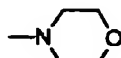
【0063】(7) R^3 と R^4 とが互いに結合して形成される環の例

【0064】

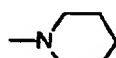
【化20】



A-16



A-17



A-18

【0065】本発明の情報記録媒体で記録層の色素記録材料として用いる色素化合物としては、特に、前記の一般式(I-A)、(I-B)、(I-C)、(I-D)、及び(I-E)で表される色素化合物であることが好ましい。

【0066】(1) 前記一般式(I-A)において、Z

14

1を含む5員もしくは6員の炭素環又は複素環の例としては、前記の R^1 と R^2 とが互いに結合して環を形成する場合の例と同じものを挙げるができる。特に好ましいものは、前記A-1、A-3、A-4、及びA-7の式で示される環を挙げるができる。 L^1 、 L^2 、及び L^3 は、それぞれ前記一般式(I)におけるそれらの意味と同義である。 R^3 および R^4 で表されるアルキル基として好ましいものは、炭素原子数1~6の鎖状または環状のアルキル基(特に、メチル、エチル、メトキシエチル、ヒドロキシエチル、シクロヘキシル)である。同様に、アリール基として好ましいものは、炭素原子数6~18のアリール基(特に、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル)である。アラルキル基として好ましいものは、炭素原子数6~10のアラルキル基(特に、ベンジル)である。 R^3 および R^4 のうち少なくとも一方は、アルキル基であることが好ましい。

【0067】(2) 前記一般式(I-B)において、 R^1 及び R^2 、そして L^1 、 L^2 、及び L^3 の好ましい例は、一般式(I)の場合と同じである。特に好ましい R^1 及び R^2 の例としては、各々独立に、シアノ基、アシル基(例、アセチル)、アルコキシカルボニル基(例、エトキシカルボニル)、アリールスルホニル基(例、ベンゼンスルホニル)、及びカルバモイル基(例、フェニルカルバモイル)を挙げることができる。 Z^2 を含む5員もしくは6員の含窒素複素環の好ましい例としては、前記の R^3 と R^4 とが互いに結合して環を形成する場合の例と同じものを挙げることができる。特に好ましいものは、前記A-16、及びA-17の式で示される環を挙げることができる。

【0068】(3) 前記一般式(I-C)において、 Z^3 を含む5員もしくは6員の炭素環又は複素環の好ましい例としては、前記の R^1 と R^2 とが互いに結合して環を形成する場合の例と同じものを挙げることができる。特に好ましいのは、前記A-5、及びA-7の式で示される環である。 Z^4 を含む5員もしくは6員の含窒素複素環の好ましい例としては、前記の R^3 と R^4 とが互いに結合して環を形成する場合の例と同じものを挙げることができる。特に好ましいのは、前記A-18の式で示される環である。 L^1 、 L^2 、及び L^3 は、それぞれ前記一般式(I)におけるそれらの意味と同義である。

【0069】(4) 前記一般式(I-D)において、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 L^1 、 L^2 、そして L^3 の好ましい例は、一般式(I)の場合と同じである。特に好ましい R^1 及び R^2 の例としては、各々独立に、シアノ基、アシル基

(例、アセチル、ピバロイル)、そしてアルコキシカルボニル基(例、デシルオキシカルボニル)を挙げることができる。 Z^5 を含む5員または6員の含窒素複素環の好ましい例としては、前記の L^3 と R^3 とが互いに結合して環を形成する場合の例と同じものを挙げることができる。特に好ましいのは、前記A-13の式で示される環

(9)

15

である。R⁴で表されるアルキル基の好ましい例としては、炭素原子数1乃至6のアルキル基（例、メチル、イソプロピル）を挙げることができる。

【0070】(5) 前記一般式(I-E)において、R¹、そしてL¹、L²及びL³は、それぞれ前記一般式

(I)におけるそれらの意味と同義である。またその好ましい範囲も同じである。特に好ましいR¹の例としては、アルコキシカルボニル基（例、エトキシカルボニル）、及びアールスルホニル基（例、フェニルスルホニル）を挙げることができる。Z⁶を含む5員もしくは6員の炭素環又は複素環の好ましい例としては、前記のR²とL²の置換基が互いに結合して環を形成する場合の例と同じものを挙げることができる。即ち、前記A-9の式で示される環を挙げることができる。R³およびR⁴は、それぞれアルキル基（例、メチル、イソアミル）である場合、あるいはR³とR⁴とが互いに結合して環を形成する場合が好ましい。形成される環としては、前記のR³とR⁴とが互いに結合して形成される環の例と同じものを挙げることができる。

【0071】前記一般式(I)で表される色素化合物は、任意の位置で結合して多量体を形成していてもよく、この場合の各単位は互いに同一でも異なってもよく、またポリスチレン、ポリメタクリレート、ポリビニルアルコール、セルロース等のポリマー鎖に結合していてもよい。

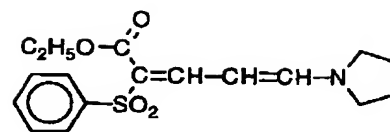
【0072】以下に、一般式(I)で表される色素化合物の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0073】

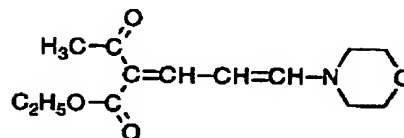
【化21】

16

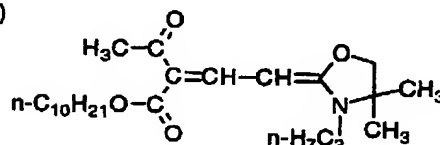
(I-1)



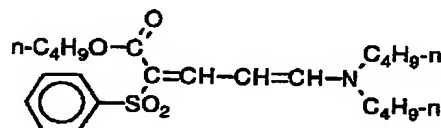
(I-2)



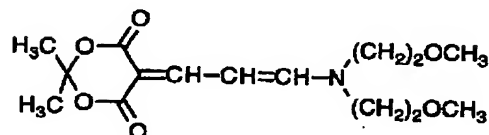
(I-3)



(I-4)



(I-5)

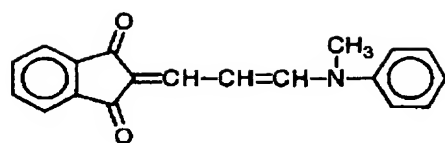


【0074】

【化22】

30

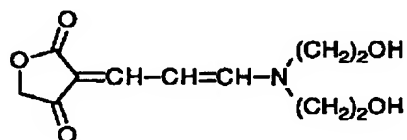
(I-6)



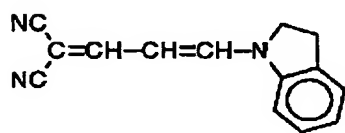
【 0 0 7 5 】

【 化 2 3 】

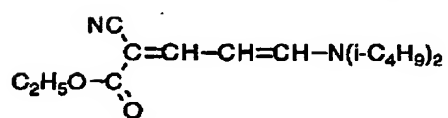
(I-7)



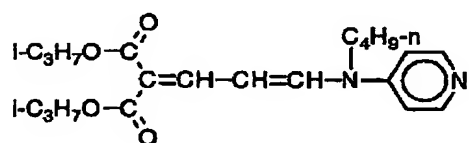
(I-8)



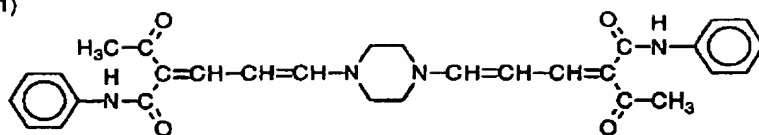
(I-9)



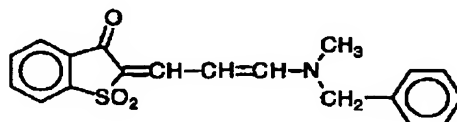
(I-10)



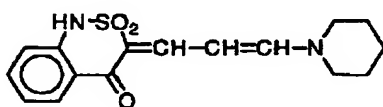
(11)

19
(I-11)

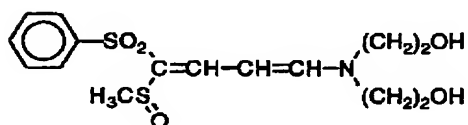
(I-12)



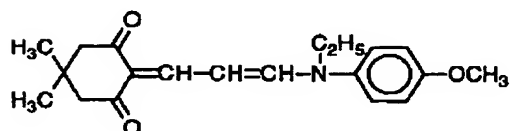
(I-13)



(I-14)



(I-15)

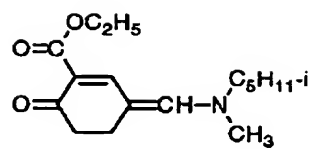


【0076】
【化24】

(12)

22

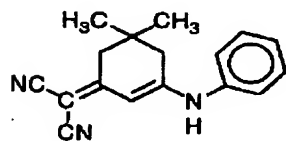
(I-16)



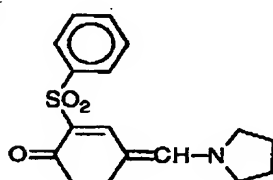
【 0 0 7 7 】

【 化 2 5 】

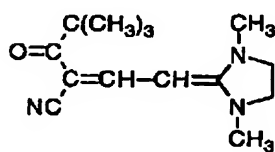
(I-17)



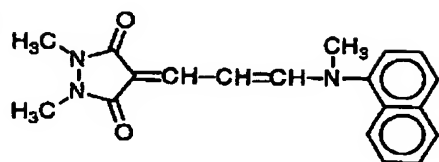
(I-18)



(I-19)



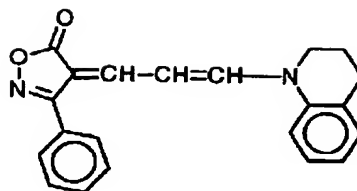
(I-20)



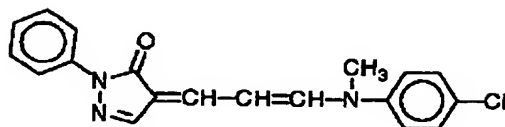
(13)

23
(I-21)

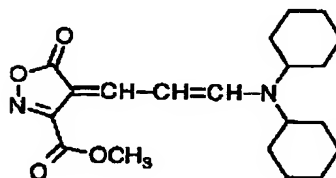
24



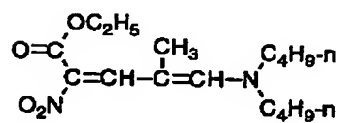
(I-22)



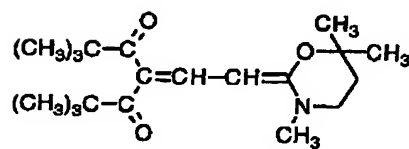
(I-23)



(I-24)



(I-25)

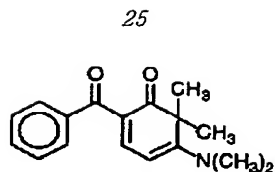


【0078】

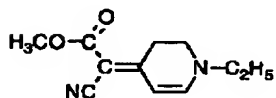
【化26】

(14)

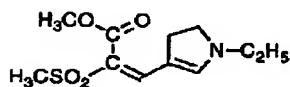
(I-26)



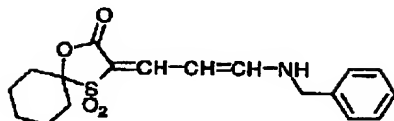
(I-27)



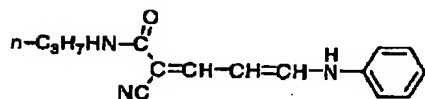
(I-28)



(I-29)



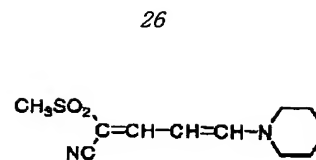
(I-30)



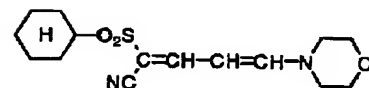
【0079】

【化27】

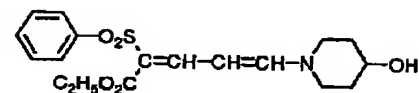
(I-31)



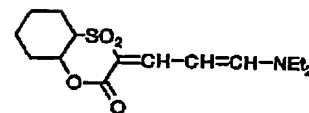
(I-32)



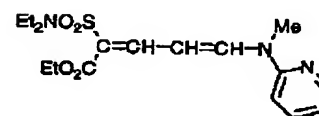
(I-33)



(I-34)



(I-35)



【0080】本発明の情報記録媒体の記録層の色素材料として用いられる一般式 (I) で表される色素化合物は、例えば、特公昭57-19767号、同58-26016号、及び同61-57619号の各公報、及び米国特許第4163671号明細書に記載の方法、もしくはこれらに類似の方法により合成することができる。

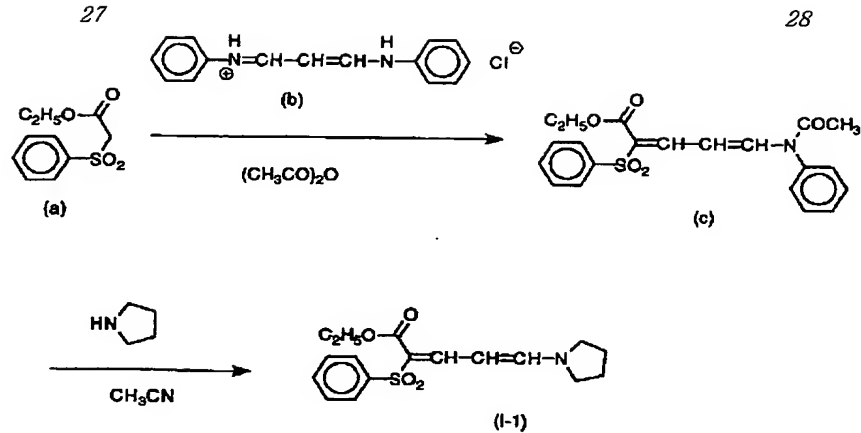
【0081】次に、本発明に用いられる一般式 (I) で表される化合物の合成法の例を述べる。

40 【0082】【化合物 (I-1) の合成】下記の反応スキームに従い例示化合物 (I-1) を合成した。

【0083】

【化28】

(15)



【0084】(1) 化合物(c)の合成
フェニルスルホニルアセトニトリル(a) 28.6 g 及び化合物(b) 23.3 gを無水酢酸50 mL中に分散し、一時間加熱還流した。反応溶媒をアスピレータによる減圧下溜去後、得られた粗生成物をイソプロパノールから再結晶することによって、目的の化合物(c) 41.0 gを淡黄色結晶として得た。

【0085】(2) 本発明の化合物(I-1)の合成
上記で得られた化合物(c) 20.0 gおよびピロリジン3.50 gをアセトニトリル25 mL中に分散し、30分間加熱還流した。放冷後反応混合物を撹拌しながら、イソプロパノール20 mL、次いで水100 mLを添加した。析出した結晶を濾取し、イソプロパノール/水の1/5混合溶液で洗浄後乾燥することによって、目的の化合物(I-1) 20.3 gを黄色結晶として得た。他の化合物も同様の方法によって容易に合成することができる。

【0086】本発明の光情報記録媒体は、基板上に前記一般式(I)で表される色素化合物を含有する記録層を有する。本発明の光情報記録媒体には、種々の構成のものが含まれる。本発明の光情報記録媒体は、一定のトラックピッチのプレグループが形成された円盤状基板上に、記録層、光反射層および保護層をこの順に有する構成、あるいは該基板上に光反射層、記録層および保護層をこの順に有する構成であることが好ましい。また、一定のトラックピッチのプレグループが形成された透明な円盤状基板上に、記録層及び光反射層が設けられてなる二枚の積層体が、それぞれの記録層が内側となるように接合された構成も好ましい。

【0087】本発明の光情報記録媒体では、より高い記録密度を達成するために、CD-RやDVD-Rに比べて、さらに狭いトラックピッチのプレグループが形成された基板を用いることが可能である。本発明の光情報記録媒体の場合、該トラックピッチは0.2~0.8 μmの範囲にあることが好ましく、更に0.25~0.8 μmの範囲、特に0.27~0.4 μmの範囲にあることが好ましい。基板のプレグループの深さは、0.03~0.18 μmの範囲にあることが好ましく、0.05~

0.15 μmの範囲にあることがさらに好ましく、0.06~0.1 μmの範囲にあることが特に好ましい。

【0088】本発明の光情報記録媒体として、円盤状基板上に、記録層、光反射層、および保護層をこの順に有する構成のものを例にとって、以下にその製造方法を説明する。

【0089】本発明の光情報記録媒体の基板は、従来の光情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板材料としては、例えばガラス、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、アモルファスポリオレフィンおよびポリエステルなどを挙げることができ、所望によりそれらを併用してもよい。なお、これらの材料はフィルム状としてまたは剛性のある基板として使うことができる。上記材料の中では、耐湿性、寸法安定性および価格などの点からポリカーボネートが好ましい。

【0090】記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上および記録層の変質防止の目的で、下塗層が設けられてもよい。下塗層の材料としては例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；およびシランカップリング剤などの表面改質剤を挙げることができる。下塗層は、上記物質を適当な溶剤に溶解または分散して塗布液を調製したのち、この塗布液をスピンコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は一般に0.005~20 μmの範囲にあり、好ましくは0.01~10 μmの範囲である。

【0091】記録層の形成は、前記色素化合物、更に所

(16)

29

望によりクエンチャ、結合剤などを溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いでこの塗布液を基板表面に塗布して塗膜を形成したのち乾燥することにより行うことができる。塗布液の溶剤としては、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミドなどのアミド；シクロヘキサンなどの炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル；エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノールジアセトンアルコールなどのアルコール；2, 2, 3, 3-テトラフロロプロパノールなどのフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などを挙げることができる。

【0092】上記の溶剤は、使用する色素の溶解性を考慮して単独で、あるいは二種以上を組み合わせ使用することができる。塗布液中にはさらに酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、潤滑剤など各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

【0093】結合剤を使用する場合に用いる結合剤の例としては、ゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子を挙げることができる。記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤の使用量は、一般に色素に対して0.01倍量～50倍量（重量比）の範囲にあり、好ましくは0.1倍量～5倍量（重量比）の範囲にある。このようにして調製される塗布液中の色素の濃度は、一般に0.01～10重量％の範囲にあり、好ましくは0.1～5重量％の範囲にある。

【0094】塗布方法としては、スプレー法、スピコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げることができる。記録層は単層でも重層でもよい。記録層の層厚は一般に20～500 nmの範囲にあり、好ましくは30～300 nm、さらに好ましくは50～300 nm、特に好ましくは50～100 nmの範囲にある。

【0095】記録層には、記録層の耐光性を向上させるために、種々の褪色防止剤を含有させることができる。褪色防止剤としては、一般的に一重項酸素クエンチャー

30

が用いられる。一重項酸素クエンチャーとしては、既に公知の特許明細書等の刊行物に記載のものを利用することができる。その具体例としては、特開昭58-175693号、同59-81194号、同60-18387号、同60-19586号、同60-19587号、同60-35054号、同60-36190号、同60-36191号、同60-44554号、同60-44555号、同60-44389号、同60-44390号、同60-54892号、同60-47069号、同63-209995号、特開平4-25492号、特公平1-38680号、及び同6-26028号等の各公報、ドイツ特許350399号明細書、そして日本化学会誌1992年10月号第1141頁などに記載のものを挙げることができる。

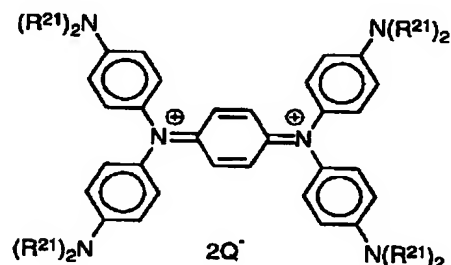
【0096】好ましい一重項酸素クエンチャーの例としては、下記の一般式(II)で表される化合物を挙げることができる。

一般式(II)：

【0097】

【化29】

一般式(II)



【0098】（但し、 R^{21} は置換基を有していてもよいアルキル基を表わし、そして Q^+ はアニオンを表わす。）

【0099】一般式(II)において、 R^{21} としては、置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基が一般的であり、無置換の炭素数1～6のアルキル基が好ましい。アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子（例、F、Cl）、アルコキシ基（例、メトキシ、エトキシ）、アルキルチオ基（例、メチルチオ、エチルチオ）、アシル基（例、アセチル、プロピオニル）、アシルオキシ基（例、アセトキシ、プロピオニルオキシ）、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基（例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル）、アルケニル基（例、ビニル）、アリール基（例、フェニル、ナフチル）を挙げることができる。これらの中で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基が好ましい。 Q^+ のアニオンの好ましい例としては、 Cl^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、及び SbF_6^- を挙げることができる。

【0100】上記一般式(II)で表される化合物例を表1

(17)

31

に記載する。

【0101】

*【表1】

*

表1

化合物番号	R ²¹	Q ⁻
II-1	CH ₃	ClO ₄ ⁻
II-2	C ₂ H ₅	ClO ₄ ⁻
II-3	n-C ₃ H ₇	ClO ₄ ⁻
II-4	n-C ₄ H ₉	ClO ₄ ⁻
II-5	n-C ₅ H ₁₁	ClO ₄ ⁻
II-6	n-C ₄ H ₉	SbF ₆ ⁻
II-7	n-C ₄ H ₉	BF ₄ ⁻
II-8	n-C ₄ H ₉	AsF ₆ ⁻

【0102】前記の一重項酸素クエンチャーなどの褪色防止剤の使用量は、色素の量に対して、通常0.1～50重量%の範囲であり、好ましくは、0.5～45重量%の範囲、更に好ましくは、3～40重量%の範囲、特に好ましくは5～25重量%の範囲である。

【0103】記録層の上側あるいは下側に隣接した位置に、情報の再生時における反射率の向上の目的で光反射層を設けることが好ましい。光反射層の材料である光反射性物質は、レーザ光に対する反射率が高い物質である。その例としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属及び半金属あるいはステンレス鋼を挙げることができる。これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組合せで用いてもよく、または合金として用いてもよい。これらの内で好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Al及びステンレス鋼である。特に好ましくは、Au金属、Ag金属、Al金属、あるいはこれらの合金であり、最も好ましくは、Ag金属、Al金属あるいはそれらの合金である。光反射層は、例えば、上記光反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンプレーティングすることにより基板もしくは記録層の上に形成することができる。光反射層の層厚は、一般的には10～300nmの範囲にあり、50～200nmの範囲にあることが好ましい。

【0104】光反射層もしくは記録層の上には、記録層などを物理的および化学的に保護する目的で保護層を設けることが好ましい。なお、DVD-R型の光情報記録媒体の製造の場合と同様の形態、すなわち二枚の基板を記録層を内側にして張り合わせる構成をとる場合は、必ずしも保護層の付設は必要ではない。保護層に用いられる材料の例としては、SiO、SiO₂、MgF₂、SnO₂、Si₃N₄等の無機物質、熱可塑性樹脂、熱硬化性

樹脂、UV硬化性樹脂等の有機物質を挙げることができる。保護層は、例えばプラスチックの押出加工で得られたフィルムを接着剤を介して反射層上にラミネートすることにより形成することができる。あるいは真空蒸着、スパッタリング、塗布等の方法により設けられてもよい。また、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の場合には、これらを適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、乾燥することによっても形成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、そのまましくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのちこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによっても形成することができる。これらの塗布液中には、更に帯電防止剤、酸化防止剤、UV吸収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。保護層の層厚は一般には0.1μm～1mmの範囲、特に0.1～100μmの範囲にある。

【0105】以上の工程によって、基板上に、記録層、光反射層そして保護層、あるいは基板上に、光反射層、記録層そして保護層が設けられた積層体を製造することができる。

【0106】本発明の光情報記録方法は、上記光情報記録媒体を用いて、例えば、次のように行われる。まず光情報記録媒体を定線速度（CDフォーマットの場合は1.2～1.4m/秒）または定角速度にて回転させながら、基板側あるいは保護層側から半導体レーザ光などの記録用の光を照射する。この光の照射により、記録層が、照射された光を吸収して局所的に温度上昇し、物理的あるいは化学的変化（例えば、ピットの生成）が生じて、その光学的特性を変えることにより、情報が記録される。本発明の情報記録媒体は、記録光として390～550nmの範囲の発振波長を有する半導体レーザ光を用いる光情報記録方法に特に有利に用いられる。好ましい光源の例としては、390～415nmの範囲の発振波長を有する青紫色半導体レーザ、中心発振波長515nmの青緑色半導体レーザ、中心発振波長850nmの

(18)

33

赤外半導体レーザを光導波路素子を使って半分の波長にした中心発振波長425nmの青紫色SHGレーザを挙げることができる。なかでも、記録密度の点で青紫色半導体またはSHGレーザを用いることが特に好ましい。

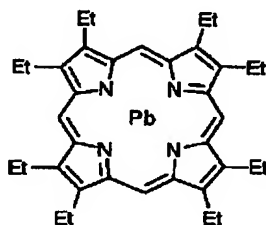
【0107】上記の方法で記録された情報の再生は、情報記録媒体を上記と同一の定線速度または定各速度で回転させながら、半導体レーザ光を基板側あるいは保護層側から照射して、その反射光を検出することにより実施することができる。

【0108】

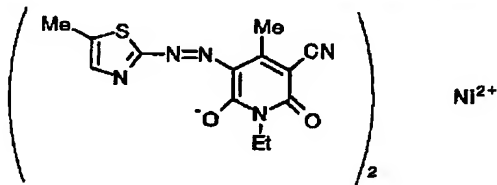
【実施例】次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0109】【実施例1】化合物(I-1)を2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールに溶解し、記録層形成用塗布液(濃度: 1重量%)を得た。この塗布液を、表面にスパイラル状のプレグループ(トラックピッチ: 0.4 μm、グループ幅: 0.2 μm、グループの深さ: 0.08 μm)が射出成形時に形成されたポリカ*

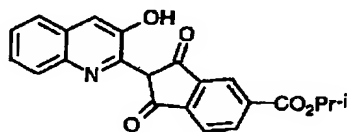
比較化合物a (特開平8-127174号公報記載の実施例1で用いられた化合物)



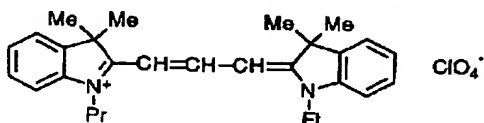
比較化合物b (特開平11-53758号公報記載の具体例(a))



比較化合物c (特開平11-53758号公報記載の具体例(b))



比較化合物d (特開平11-53758号公報記載の具体例(c))



【0113】

50 【化31】

34

*ーボネート基板(直径: 120mm、厚さ: 0.6mm)のそのプレグループ側の表面にスピンコート法により塗布し、色素記録層(厚さ(プレグループ内): 約80nm)を形成した。次に、色素記録層上に銀をスパッタして、厚さ約100nmの光反射層を形成した。そして更に、光反射層上にUV硬化性樹脂(SD318、大日本インキ化学工業(株)製)を塗布し、紫外線を照射して硬化させ、層厚7μmの保護層を形成した。以上の工程により本発明に従う光ディスクを得た。

10 【0110】【実施例2】～【実施例10】実施例1において、化合物(I-1)を表2に示す化合物に変えた(使用量は変更なし)こと以外は同様にして、本発明に従う光ディスクを製造した。

【0111】【比較例1】～【比較例11】実施例1において、化合物(I-1)を下記に示す比較用色素化合物a～k(使用量は変更なし)に変更したこと以外は同様にして、比較用の光ディスクを製造した。

【0112】

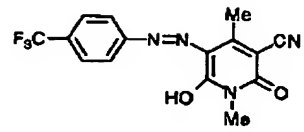
【化30】

(19)

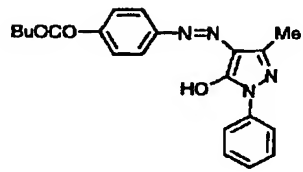
35

比較化合物 e (特開平 11-334204 号公報記載の実施例 1 で用いられた化合物 (V))

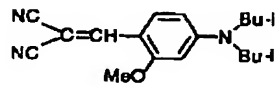
36



比較化合物 f (特開平 11-334205 号公報記載の実施例 1 で用いられた化合物 (III))



比較化合物 g (特開平 11-334206 号公報記載の実施例 1 で用いられた化合物 (V))



【0114】

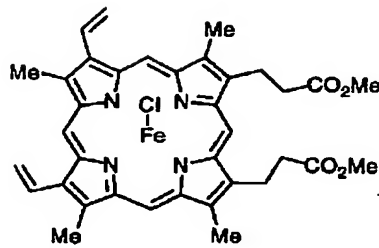
【化32】

(20)

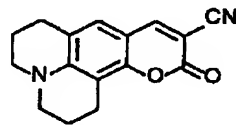
37

比較化合物h (特開平11-334207号公報記載の具体例[19])

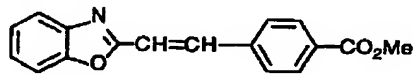
38



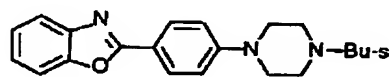
比較化合物i (特開平2000-43423号公報記載の具体例(5))



比較化合物j (特開平2000-108513号公報記載の具体例(1-1))



比較化合物k (特開平2000-149320号公報記載の具体例(1-1))



【0115】上記の実施例及び比較例の光ディスクの記録層に用いた色素化合物の置換基定数 (σ_p) の値を下記の表2に示す。

* 【0116】
【表2】

*

表2

記録層の 色素化合物	ハメットの置換基定数 (σ_p)	
	R ¹	R ²
実施例1 (I-1)	0.45 (COOC ₂ H ₅)	0.68 (SO ₂ -フェニル)
実施例2 (I-2)	0.50 (OCCH ₃)	0.45 (COOC ₂ H ₅)
実施例3 (I-3)	0.50 (OCCH ₃)	0.45 (COOC ₁₀ H ₂₁)
実施例4 (I-5)	0.45	0.45
実施例5 (I-6)	0.43	0.43
実施例6 (I-10)	0.45 (COOC ₃ H _{7-i})	0.45 (COOC ₃ H _{7-i})
実施例7 (I-12)	0.68	0.43
実施例8 (I-17)	0.66 (CN)	0.66 (CN)
実施例9 (I-18)	0.68 (SO ₂ -フェニル)	0.50

(21)

39

40

実施例10 (I-21)	0.45	0.50
実施例11 (I-30)	0.66 (CN)	0.36 (CONHC ₃ H ₇ -n)
実施例12 (I-31)	0.66 (CN)	0.72 (SO ₂ CH ₃)

【0117】〔光ディスクとしての評価〕実施例あるいは比較例で作製した光ディスクを線速度3.5m/秒で回転させながら、14T-EFM信号を発振波長405nmの青紫色半導体レーザを用いて記録し、その後、記録した信号を再生した。最適パワーでの変調度、グレー *

* ブ反射率、及び感度を測定した。記録および記録特性評価はパルステック社製DDU1000を用いて行なった。評価結果を表3と表4に示す。

【0118】

【表3】

表3 10

記録層の 色素化合物	未記録部 反射率 (%)	変調度 (%)	記録感度 (mW)
実施例1 (I-1)	74	66	6.5
実施例2 (I-2)	70	60	6.7
実施例3 (I-3)	71	61	7.1
実施例4 (I-5)	70	60	6.8
実施例5 (I-6)	69	58	7.0
実施例6 (I-10)	72	62	7.1
実施例7 (I-12)	71	65	6.5
実施例8 (I-17)	81	60	6.8
実施例9 (I-18)	70	61	7.1
実施例10 (I-21)	67	63	5.5
実施例11 (I-30)	77	60	8.1
実施例12 (I-31)	80	65	7.0

【0119】

※ ※【表4】

表4

記録層の 色素化合物	未記録部 反射率 (%)	変調度 (%)	記録感度 (mW)
比較例1 a	30	61	9.0
比較例2 b	35	42	9.5
比較例3 c	62	55	8.8
比較例4 d	28	60	9.3
比較例5 e	37	41	9.1
比較例6 f	38	39	8.7
比較例7 g	41	52	8.8
比較例8 h	33	60	9.2
比較例9 i	35	39	8.5
比較例10 j	60	58	8.5
比較例11 k	52	55	8.7

【0120】表3と表4の結果から、一般式(I)で表される色素化合物を含有する記録層を有する本発明の光ディスク(実施例1~12)は、比較化合物a~kを含む記録層を有する光ディスク(比較例1~11)に比べて、青紫色半導体レーザから発せられる短波長レーザ光

に対して高い反射率を示し、かつ高い変調度を与え、しかも高感度であることがわかる。従って、情報記録媒体の記録層の色素材料として、本発明の一般式(I)の色素化合物を用いることによる、短波長レーザ光に対して高い記録特性を備えた光情報記録媒体が得られることが

(22)

41

わかる。

【0121】【実施例13】化合物(I-1)を2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールに溶解し、記録層形成用塗布液(濃度: 1重量%)を得た。この塗布液を表面にスパイラル状のプレグループ(トラックピッチ: $0.6\ \mu\text{m}$ 、グループ幅: $0.3\ \mu\text{m}$ 、グループの深さ: $0.15\ \mu\text{m}$)が射出成形時に形成されたポリカーボネート基板(直径: 120mm 、厚さ: 0.6mm)のそのプレグループ側の表面にスピンコート法により塗布し、記録層(厚さ(プレグループ内): 約 120nm)を形成した。次に、記録層上に銀をスパッタして厚さ約 100nm の光反射層を形成した。更に、光反射層上にUV硬化性樹脂(SD318、大日本インキ化学工業(株)製)を塗布し、紫外線を照射して硬化させ、層厚 $7\ \mu\text{m}$ の保護層を形成した。以上の工程により、本発明に従う光ディスクを得た。

【0122】【実施例14】～【実施例22】実施例13において、化合物(I-1)を表4に示す化合物に変えた(使用量は変更なし)こと以外は同様にして、本発明に従う光ディスクを製造した。

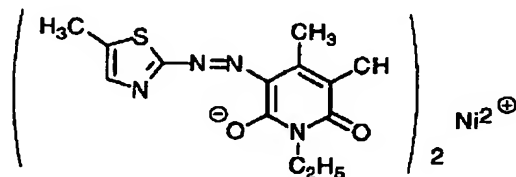
【0123】【比較例12】～【比較例15】実施例1において、化合物(I-1)を、下記に示す比較用色素化合物A～D(使用量は変更なし)に変更したこと以外は同様にして、比較用の光ディスクを製造した。

【0124】

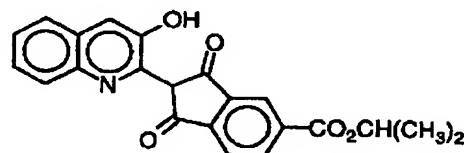
【化33】

42

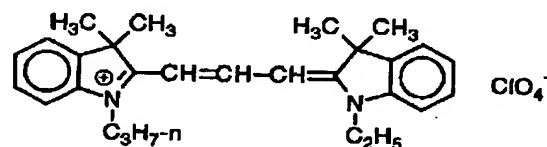
比較化合物A(特開平11-53758号公報記載の具体例(a))



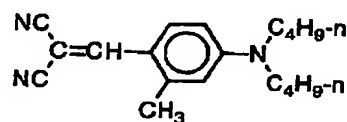
比較化合物B(特開平11-53758号公報記載の具体例(b))



比較化合物C(特開平11-53758号公報記載の具体例(c))



比較化合物D(特開平11-53758号公報記載の具体例(f))



【0125】上記の実施例及び比較例の光ディスクの記録層に用いた色素化合物の置換基定数(σ_p)の値を下記の表5に示す。

【0126】

【表5】

表5 40

記録層の 色素化合物	ハメットの置換基定数 (σ_p)	
	R ¹	R ²
実施例13 (I-1)	0.45 (COOC ₂ H ₅)	0.68 (SO ₂ -フェニル)
実施例14 (I-2)	0.50 (OCCH ₃)	0.45 (COOC ₂ H ₅)
実施例15 (I-3)	0.50 (OCCH ₃)	0.45 (COOC ₁₀ H ₂₁)
実施例16 (I-5)	0.45	0.45
実施例17 (I-6)	0.43	0.43
実施例18 (I-10)	0.45 (COOC ₅ H _{7-i})	0.45 (COOC ₃ H _{7-i})

(23)

43	実施例19 (I-12)	0.68	0.43
	実施例20 (I-17)	0.66 (CN)	0.66 (CN)
	実施例21 (I-18)	0.68 (SO ₂ -フェニル)	0.50
	実施例22 (I-21)	0.45	0.50

44

【0127】 [光ディスクとしての評価] 実施例と比較例とにおいえ作製した光ディスクを線速度3.5m/秒で回転させながら、14T-EFM信号を発振波長408nmの青紫色半導体レーザを用いて記録し、その後、記録した信号を再生した。最適パワーでの変調度、グル*10

*ーブ反射率、及び感度を測定した。記録および記録特性評価はパルステック社製DDU1000を用いて行った。評価結果を表6に示す。

【0128】

【表6】

表6

記録層の 色素化合物		未記録部 反射率 (%)	変調度 (%) (記録パワー : 7mW)	記録感度 (mW)
実施例13 (I-1)		84	62	10
実施例14 (I-2)		80	58	12
実施例15 (I-3)		82	55	14
実施例16 (I-5)		78	60	13
実施例17 (I-6)		76	59	11
実施例18 (I-10)		79	61	15
実施例19 (I-12)		77	63	13
実施例20 (I-17)		80	58	14
実施例21 (I-18)		75	59	14
実施例22 (I-21)		76	66	9
比較例12	A	44	38	19
比較例13	B	50	43	20
比較例14	C	36	35	18
比較例15	D	48	47	16

【0129】 表6の結果から、一般式(I)で表される色素化合物を情報記録媒体の記録層の色素記録材料として用いた光ディスク(実施例13~22)は、比較化合物A~Dを含む記録層を有する光ディスク(比較例12~15)に比べて、青紫色半導体レーザによる短波長レーザ光に対して高い反射率を示し、かつ高い変調度を与え、しかも高感度であることがわかる。従って、情報記録媒体の記録層材料として一般式(I)で表される色素化合物を用いることによって、短波長レーザ光に対して高い記録特性を備えた光ディスクが得られることがわかる。

【0130】

【発明の効果】 光情報記録媒体の記録層材料として、前記一般式(I)で表される色素化合物(アミノプタジェン色素)を用いることにより、550nm以下、特に450nm以下の短波長のレーザ光に対して高い反射率を示し、かつ高変調度を与える高感度な光情報記録媒体を得ることができる。従って、CD-RやDVD-Rの場合では勿論、そしてそれらの場合よりも短波長のレーザ光を用いて情報の高密度記録が可能となる。従って、本発明により、CD-RやDVD-Rのような従来の光情報記録媒体よりも更に大容量の情報の記録が可能な光情報記録媒体を提供することができる。

(24)

フロントページの続き

(72)発明者 小森 昇

神奈川県小田原市扇町 2 丁目 12 番 1 号 富
士写真フイルム株式会社内

F ターム (参考) 2H111 EA03 EA12 EA22 EA25 EA32
EA33 EA43 FA01 FA12 FA14
FB42
5D029 JA04 WB11 WC01 WD10